



III-111 – RECICLAGEM DE CINZAS ORIUNDAS DO PROCESSO DE INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS CONTENDO CROMO, PARA OBTENÇÃO DE UM PIGMENTO A SER UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DE TINTA

Maria de Fátima Almeida Vieira⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química (Área Operações e Processos) pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Coordenadora de Projetos de Pesquisa do Setor Ambiental do SENAI – CTCC Albano Franco.

Maria Angélica do Socorro Miná Costa

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química (Área Operações e Processos) pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Coordenadora do Setor Ambiental do SENAI – CTCC Albano Franco.

Maricelle Ramos de Oliveira

Aluna de Direito pela Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, Pesquisadora Visitante do Setor Ambiental do SENAI – CTCC Albano Franco.

Uduvaldo Arcanjo Soares

Graduado em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, Pesquisador Visitante do Setor Ambiental do SENAI – CTCC Albano Franco.

Endereço⁽¹⁾: Rua Desembargador Arquilino de Sousa Guimarães, 485 – Jardim Tavares – Campina Grande - PB - CEP: 58402-030 - Brasil - Tel: (83) 3341-1309 - e-mail: mvieira@ctcc.pb.senai.br

RESUMO

A Indústria de Curtume gera quantidades apreciáveis de resíduos sólidos contendo cromo durante o beneficiamento de peles e couros. Nos últimos anos tem-se desenvolvido tecnologias alternativas para disposição final destes resíduos. O processo de incineração atualmente é uma das formas mais aplicadas para eliminar os resíduos sólidos contendo cromo, apesar do impacto ambiental que as cinzas geradas durante a queima possam vir a causar caso a mesma não seja acondicionada e disposta corretamente. Os resultados dos parâmetros operacionais do processo de incineração; das características químicas do couro no estado wet-blue e da cinza obtida do processo de incineração; do volume de água de lavagem da cinza; das etapas produtivas do pigmento; da caracterização do pigmento obtido e dos ensaios realizados com o pigmento na fabricação de tinta a base de cal hidratada colorida, estão relatados e discutidos neste trabalho. De acordo com os resultados alcançados foi possível constatar as melhores condições operacionais de queima em função da porcentagem do teor de óxido de cromo contido na cinza, determinar as etapas produtivas do pigmento a partir da cinza obtida e avaliar a possibilidade de utilizar o pigmento obtido na fabricação de tinta à base de cal hidratada colorida.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo Sólido, Cromo, Pigmento e Tinta.

INTRODUÇÃO

A tecnologia para processamento em couro é conhecida e dominada mundialmente. Porém a necessidade de diminuir a poluição gerada pelos seus resíduos líquidos e sólidos, mantendo a qualidade do couro produzido, tem originado tecnologias alternativas de produção, e de disposição final menos agressivas ao meio ambiente. Tanto as tecnologias do processo produtivo do couro convencionais como as alternativas requerem uma série de tratamento químico e mecânico. Dentre os processos químicos, têm-se a etapa de curtimento que consiste na transformação das peles em material estável e imputrescível (couro), isto é, as peles são tratadas com substâncias curtentes que previnem a putrefação.

Como substâncias curtentes são largamente usados sais de cromo, particularmente o sulfato monobásico de cromo, e são caracterizados por um alto índice de penetração dentro dos espaços interfibrilares das mesmas.

A introdução do cromo como agente curtente foi de grande importância para o Setor Industrial de Curtumes. Em 1858 KNAPP, mostrou a importância de se curtir com sais de cromo trivalente, mais só em 1884, se deu a



aplicação técnica com o processo desenvolvido por SCHULTZ em dois banhos. Em 1893, DENNIS obteve a patente 495028 dos Estados Unidos, para o curtimento em um só banho, método usado até hoje.

Com a introdução do cromo no processo de curtimento houve uma mudança radical no processo de fabricação do couro, obtendo-se praticidade de execução do processo, custo competitivo, variedade dos artigos produzidos, controle da tecnologia desenvolvida e principalmente uma versatilidade para a produção e inovação dos mais diversos artigos tradicionais da moda.

Durante a etapa de recorte manual do couro curtido contendo cromo, é gerado o resíduo sólido “apara de couro” que é classificado como resíduo sólido perigoso - Classe 1, conforme a Norma ABNT NBR 10004. Normalmente este resíduo tem como disposição final a queima em incinerador de acordo com a Norma NBR 125 – Incineração de Resíduos Sólidos Perigosos – Padrão de Desempenho.

No decorrer do processo de incineração da apara de couro é gerado um resíduo sólido final “cinza”, o qual possui alto teor de cromo, com possibilidades de conter cromo na forma hexavalente que é potencialmente mais tóxico do que o cromo na forma trivalente, e a redução de volume do resíduo sólido apara de couro curtido ao cromo proporcionada pelo processo de incineração perde efeito pelo fato deste resíduo final (cinza) necessitar de um confinamento mais rigoroso.

Alguns especialistas recomendam depositar o resíduo sólido cinza em aterros apropriados de forma que previna lixiviações para o lençol freático, como alternativa para minimizar o impacto ambiental causado por este resíduo. Entretanto, os revestimentos feitos em aterros podem eventualmente sofrer vazamentos.

Neste contexto, o trabalho intitulado “Reciclagem de Cinzas Oriundas do Processo de Incineração de Resíduos Sólidos Contendo Cromo, para Obtenção de um Pigmento a ser Utilizado na Fabricação de Tinta”, busca solução alternativa para disposição final destas cinzas, tendo como objetivo obter um pigmento a base de óxido de cromo a partir das mesmas para ser reaproveitado como matéria prima no segmento industrial de tinta.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados no desenvolvimento das etapas de execução deste Projeto de Pesquisa foram: Moinho de Faca, Forno Mufla, Equipamento de Lavagem, Sistema de Filtragem, Estufa e Moinho de Bolas.

O trabalho experimental foi executado no Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco – CTCC/SENAI-PB e na Empresa COUROTEx, onde o resíduo sólido “apara de couro no estado wet-blue” (ver Figura 1), foi incinerado em escala laboratorial (ver Figura 2), e posteriormente foi coletado as cinzas para serem realizadas as etapas de produção do pigmento a base de óxido de cromo.

Foram determinadas as condições operacionais do forno-mufla, isto é, temperatura e tempo de queima em função do teor de óxido de cromo obtido na cinza; a caracterização química da apara de couro e da cinza, bem como realizado a otimização do processo de lavagem da cinza. A cinza obtida foi submetida a uma lavagem para remoção de substâncias indesejáveis, e posteriormente a processos de filtragem, secagem e moagem, obtendo-se um pigmento a base de óxido de cromo (ver Figura 3).

O pigmento foi caracterizado quimicamente, e os resultados obtidos foram comparados com pigmento disponível no mercado. Os testes realizados com o pigmento foi na fabricação da tinta a base de cal hidratada colorida.

Os ensaios realizados no decorrer deste trabalho foram: Análise Química Semiquantitativa por Fluorescência de Raio X (FRX), Teor de umidade e a Distribuição Granulométrica.



Figura 1 – Aparas de Couro no Estado Wet-Blue



Figura 2 – Aparas de Couro Incinerada em Laboratório

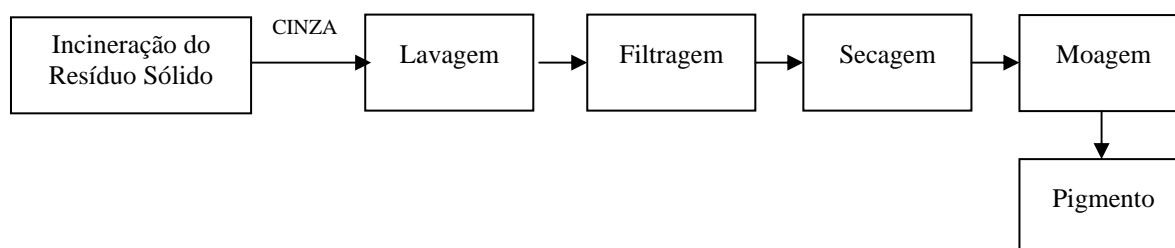


Figura 3 – Fluxograma do Processo de Obtenção do Pigmento a Partir do Resíduo Sólido

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As Tabelas 1 e 2 apresentam os valores das porcentagens do teor de óxido de cromo contido na cinza obtida do processo de queima do resíduo sólido apara de couro, em função da variação do tempo de queima com temperatura constante e, em função da variação da temperatura de queima com tempo constante, respectivamente.

Na Tabela 1 pode-se observar que com tempos de queima de 20 e 40 minutos a cinza apresentou teor de óxido de cromo de 72,69% e 72,24% respectivamente, valores estes praticamente iguais e abaixo da porcentagem do teor de óxido de cromo (75,11%) obtido com 01 (uma) hora de queima. Foi também observado que após 02 (duas) horas de queima o teor de óxido de cromo reduziu em torno de 2%.

Os resultados da Tabela 2 mostram que o teor de óxido de cromo no valor de 75,11% foi obtido com temperatura e tempo de queima de 1.100°C e 01 (uma) hora, respectivamente. O percentual de 75,11% encontra-se pouco mais elevado do que os obtidos para as demais temperaturas de queima estudadas.

Tabela 1 – Teor de Óxido de Cromo na Cinza em Função da Variação do Tempo de Queima (tq) com Temperatura de Queima (TQ) constante de 1.100°C.

Tempo de Queima (tq)	Teor de Óxido de Cromo
20 minutos	72,69%
40 minutos	72,24%
60 minutos	75,11%
120 minutos	73,10%
150 minutos	72,80%
180 minutos	72,60%
240 minutos	72,59%



Tabela 2 – Teor de Óxido de Cromo na Cinza em Função da Variação da Temperatura de Queima (TQ) com Tempo de Queima (tq) constante de 01 (uma) hora.

Temperatura de Queima (TQ)	Teor de Óxido de Cromo
800°C	74,18%
900°C	73,35%
1.100°C	75,11%

A Tabela 3 apresenta a caracterização química do resíduo sólido apara de couro e da cinza obtida do processo de incineração operacionalizado com temperatura de queima de 1.100°C e tempo de queima de 01 (uma) hora, bem como os resultados referentes ao aumento ou redução dessas substâncias químicas na cinza, quando comparando os teores destas substâncias com os do resíduo sólido apara de couro. Diante do resultado obtido pode-se observar que a cinza contém substâncias químicas que apresentam teores maiores ou menores em relação aos apresentados na caracterização química da apara de couro. Isto, possivelmente, deve-se as condições operacionais em que ocorreu o processo de queima do resíduo sólido e da presença de oxigênio (O₂) presente no meio do processo de incineração. O aumento do teor de óxido de cromo na cinza foi bastante significativo para obtenção do pigmento.

Tabela 3 – Caracterização do Resíduo Sólido Apara de Couro no Estado Wet-Blue.

Substância Química	Teor de Substância Química na Apara de Couro (%)	Teor de Substância Química na Cinza (%)	Aumento do Teor de Substância Química na Cinza (%)	Redução do Teor de Substância Química na Cinza (%)
Cr ₂ O ₃	47,11	75,11	59,43	-
SO ₃	26,99	0,21	-	99,22
Cl	17,76	0,17	-	99,04
MgO	4,27	19,45	355,50	-
Fe ₂ O ₃	0,49	0,68	38,77	-
SiO ₂	0,25	2,20	780,00	-
CuO	0,24	0,14	-	41,67
ZnO	0,16	0,09	-	43,75
CaO	4,39	1,43	-	67,43
Al ₂ O ₃	0,78	1,44	84,62	-
P ₂ O ₅	0,18	0,18	-	-

A Tabela 4 apresenta o teor de óxido de cromo na cinza em função do volume de água de lavagem, onde o processo de lavagem da cinza com um volume de 10 mL de água proporcionou um teor de óxido de cromo contido na mesma em torno de 2,17% a mais em relação ao processo de lavagem com um volume de 100 mL. Este resultado obtido foi bastante satisfatório, pois o volume da solução foi reduzido a 10 vezes, minimizando desta forma o volume de água consumida para lavagem de 01 (uma) grama de cinza.

Tabela 4 – Teor de Óxido de Cromo na Cinza em Função do Volume de Água

Volume da Solução Química de Lavagem	Teor de Óxido de Cromo
100 mL	72,85 %
10 mL	75,02 %

A Tabela 5 apresenta a caracterização química e o teor de umidade de um pigmento fornecido no mercado e do pigmento obtido do processo de incineração da apara de couro, onde observa-se que o pigmento obtido no estudo apresenta 24,64% de óxido de cromo a menos quando comparado com o do mercado. Verificou-se que o pigmento do mercado possui apenas uma substância em comum com o obtido, que foi o óxido de ferro, e que a substância óxido de lantânio não se apresenta no pigmento obtido no estudo.



Tabela 5 – Caracterização do Pigmento Fornecido no Mercado e do Obtido da Queima do Resíduo Sólido Apra de Couro no Estado Wet-Blue.

Substância Química e Teor de Umidade	Pigmento Fornecido no Mercado	Pigmento Obtido do Resíduo Sólido
Cr ₂ O ₃	99,75%	75,11%
LaO ₃	0,22%	-
Fe ₂ O ₃	0,05%	0,68%
SO ₃	-	0,21%
Cl	-	0,17%
MgO	-	19,45%
CaO	-	1,43%
SiO ₂	-	2,20%
CuO	-	0,14%
ZnO	-	0,09%
Al ₂ O ₃	-	1,44%
P ₂ O ₅	-	0,18%
Teor de Umidade	0,05%	1,84%

A Tabela 6 apresenta a distribuição granulométrica do pigmento estudado e do fornecido no mercado, onde observou-se que 10%, 50% e 100% da amostra apresenta diâmetro abaixo de 0,61 µm, 2,13 µm e 10,39 µm, respectivamente, e apresentou uma granulometria um pouco superior ao do pigmento fornecido no mercado.

Tabela 6 – Distribuição Granulométrica do Pigmento Obtido a partir do Resíduo Sólido Apra de Couro e de um Pigmento Disponível no Mercado.

Percentual	Pigmento Obtido do Resíduo Sólido Apra de Couro	Pigmento Disponível no Mercado
d ₁₀	0,61 µm	0,57 µm
d ₅₀	2,13 µm	1,60 µm
d ₁₀₀	10,39 µm	5,76 µm

As Figuras 6 e 7, apresentam os resultados obtidos durante os ensaios realizados para fabricação da tinta a base de cal hidratada colorida com o pigmento obtido da cinza e uma escala de cores disponível no mercado, respectivamente. Pode-se observar que as diferentes tonalidades de cores alcançadas com diferentes quantidades de pigmento utilizadas, aproximam-se de tonalidades de tintas disponíveis no mercado.

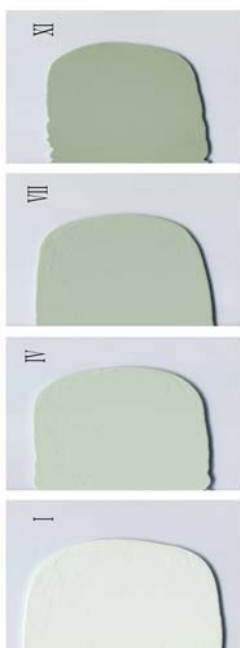


Figura 6 – Escala de Cores Obtidas com o Pigmento



Figura 7 – Escala de Cores Disponível no Mercado

A Figura 8 apresenta a tinta fabricada com a quantidade de pigmento que proporcionou tonalidade próxima da tinta a base de cal hidratada, tinta cor verde cana, disponível no mercado.



Figura 8 - Tonalidades Próximas para o Pigmento Obtido em Estudo, Escala de Cores do Mercado e Verde Cana à Base de Cal Hidratada

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

- As condições operacionais do processo de incineração que proporciona melhor teor de óxido de cromo contido na cinza é temperatura e tempo de queima de 1.100°C e 1 hora, respectivamente.
- Ocorre um aumento de 59,43% no teor de óxido de cromo contido na cinza quando comparado com o contido na apara de couro sem ser incinerada.
- O processo de lavagem minimizou o percentual de substâncias indesejáveis presentes na cinza, aumentando desta forma o teor de óxido de cromo na mesma, apesar da impureza ainda contida na cinza, devido a altos teores de óxido de magnésio e óxido de silício.
- O consumo de água durante o processo de lavagem química das cinzas é de 10 mL para cada grama de cinza lavada.



- Para cada tonelada de resíduo sólido apara de couro no estado wet-blue incinerado, obtém-se em média 64,6 quilos de cinzas.
- O pigmento obtido no estudo contém 75,11% de óxido de cromo, percentual este bastante significativo.
- O processo produtivo do pigmento desenvolvido durante o estudo obteve o produto com tamanho de partículas que conferiram tonalidade ao mesmo.
- A cor do pigmento obtido aproxima-se de um verde cromo.
- A tinta obtida com o pigmento oriunda da cinza apresentou cor e características compatíveis as tintas a base de cal hidratada colorida fornecida pelo mercado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRITO, A. L. F. de; FURLANETTO, E. L., *Inovações Tecnológicas*, Novo Hamburgo – RS, n. 2, p. 27-29, Fevereiro, 1998.
2. BRITO, A. L. F. de; FURLANETTO, E. L., *Inovação Tecnológica: Vantagem Competitiva nas Indústrias de Curtumes*, Revista do Couro, ABQ TIC, Estância Velha – RS, n. 123, p. 27-29, Out-Nov, 1998.
3. CLASS, I. C.; MAIA, R. A. M., *Manual Básico de Resíduos Industriais*, Porto Alegre – RS, 644p, SENAI-RS, 1994.
4. ESSENCIS SOLUÇÕES AMBIENTAIS INTEGRADAS, *Incineração*, Resumos Técnicos Publicados na Home-Page da ESSENCIS. Disponível em: http://www.essencis.com.br/serv_inc.asp, Acesso em 25 de Outubro de 2006.
5. FANG, L.; BAPTISTA, M. V. S.; BARDECKI, M., *Tecnologias e Gestão Ambiental*, SENAI – Departamento Nacional, Brasília – DF, 95p, 2001.
6. O PORTAL DAS TINTAS, *Fabricação*, Resumo Técnico Publicado na Home-Page de O Portal das Tintas. Disponível em: <http://www.tintas.com.br/fabrica.htm>, Acesso em 24 de Maio de 2006.
7. REVISTAS ON-LINE / EDITORA MANDRUVÁ, *Nosso Cromo de Cada Dia: Benefícios e Riscos*, Artigo Técnico Publicado na Home-Page da Editora Mandruvá. Disponível em: <http://www.hottopos.com.br/regeg8/biaggio.htm>, Acesso em: 16 de Outubro de 2006.
8. REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS, *Patenteada Via Limpa para Cromo*, Artigo Técnico Publicado na Home-Page da Revista Química e Derivados On-Line. Disponível em: <http://www.quimica.com.br/revista/qd455/atualidades1.html>, Acesso em 31 de Julho de 2007.
9. REVISTA ON-LINE / MINAS FAZ CIÊNCIA, *Tecnologia Inteligente – Resíduos de Couro são Reaproveitados na Indústria Têxtil*, Artigo Técnico Publicado na Home-Page da Revista Eletrônica Minas Faz Ciência. Disponível em: <http://revista.fapemig.br/materia.php?id=234>, Acesso em 16 de Outubro de 2006.
10. SILCON AMBIENTAL, *TRATAMENTO DE RESÍDUOS & PRODUÇÃO DE BIOMASSA, O Que é Incineração?*, Resumo Técnico Publicado na Home-Page da SILCON AMBIENTAL. Disponível em: <http://silcon.com.br/incineracao.php>, Acesso em 25 de Outubro de 2006.
11. WHITE CASTLE – UM NOVO CONCEITO EM AQUARELA, *Pigmentos*, Artigo Técnico Publicado na Home-Page da White Castle. Disponível em: <http://www.whitwcastle.com.br/biblioteca1.htm>, Acesso em 24 de Maio de 2006.